

**Brief English Description of Japanese Patent Application Number JP 11135061 A**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ion-optical system consisting of a closed track to meet at least the fivefold converging condition even if the C-value of two troidal electric fields is other than one.

**SOLUTION:** An ion-optical system of a time-of-flight mass spectrometer uses the first 1 and the second troidal electric field 2 which are identical and is equipped with quadripolar lenses 5, 6, 7, 8 consisting of a closed track 4 intersecting at one point 3 and converging flying ions having one identical mass spatially on straight tracks 4a, 4b, 4c, 4b between the intersecting point 3 and the first 1 and second troidal electric fields 2. The C-value expressed by  $C=r_0/R$  and the rotational angle  $W_e$  of the first 1 and second troidal electric fields 2 are set as having a specified relationship so as to cause energy convergence temporarily, where  $r_0$  is the radius of the central track of ion while R is the curvature of an equipotential surface on a plane perpendicularly intersecting the track plane.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135061

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

H 0 1 J 49/40

G 0 1 N 27/62

F I

H 0 1 J 49/40

G 0 1 N 27/62

K

L

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-298157

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 10月30日

(71) 出願人 000004271

日本電子株式会社

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(72) 発明者 石原 盛男

大阪府豊中市北緑丘2-1-21-1301

(72) 発明者 松尾 武清

兵庫県宝塚市雲雀丘1-12-5

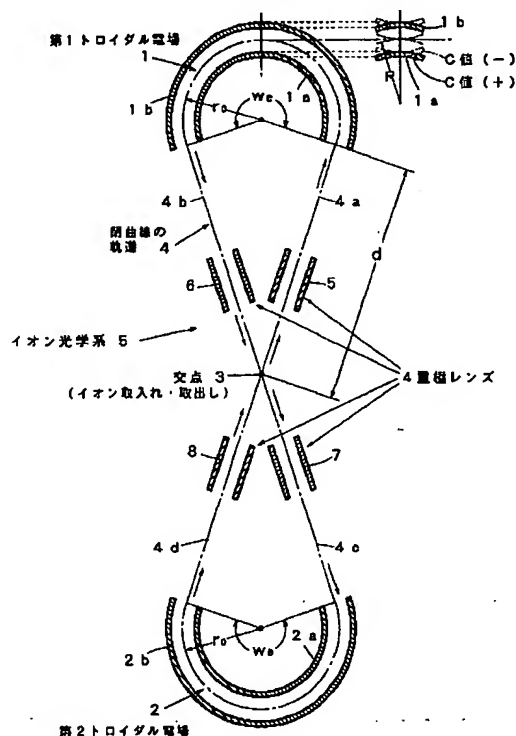
(74) 代理人 弁理士 青木 健二 (外7名)

(54) 【発明の名称】 飛行時間型質量分析計におけるイオン光学系

(57) 【要約】

【課題】 2個のトロイダル電場のC値が1以外でも、少なくとも5重収束条件を満足する閉じた軌道からなるイオン光学系を得る。

【解決手段】 飛行時間型質量分析計のイオン光学系は、2個の同一の第1および第2トロイダル電場1, 2を用い、1つの交点3で交差する閉じた軌道4からなるとともに、交点3と第1および第2トロイダル電場1, 2との間の直線軌道4 a, 4 b, 4 c, 4 dに、飛行する同一質量のイオンを空間的に収束する4重極レンズ5, 6, 7, 8がそれぞれ配設されている。また、イオンの中心軌道半径を $r_0$ とし、軌道平面と直交する平面での等電位面の曲率をRとしたとき、 $C = r_0 / R$ で表されるC値と第1および第2トロイダル電場1, 2の回転角 $w_0$ とが、時間的にエネルギーが収束するような所定の関係を有するようにして設定されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料から発生したイオンを、2個の同一のトロイダル電場を用い、1つの交点で交差する閉じた軌道に沿って加速しながら飛行させて質量分析部に導入させる飛行時間型質量分析計のイオン光学系において、前記交点と前記各トロイダル電場の出入り口との間を接続する軌道に、飛行する同一質量のイオンを空間的に収束する4重極レンズがそれぞれ配設されていることを特徴とする飛行時間型質量分析計におけるイオン光学系。

【請求項2】 更に、イオンの中心軌道半径を $r_0$ とし、軌道平面と直交する平面での等電位面の曲率を $R$ としたとき、 $C=r_0/R$ で表される $C$ 値と前記トロイダル電場の回転角 $w_0$ とが、時間的にエネルギーが収束するような所定の関係を有するように設定されていることを特徴とする請求項1記載の飛行時間型質量分析計におけるイオン光学系。

【請求項3】 前記 $C$ 値が、 $0.8 < C < 1$ の範囲に設定されていることを特徴とする請求項2記載の飛行時間型質量分析計におけるイオン光学系。

【請求項4】 前記 $C$ 値が、 $-0.3 \leq C \leq 0.3$ の範囲に設定されていることを特徴とする請求項2記載の飛行時間型質量分析計におけるイオン光学系。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、試料からイオンを発生させるとともに、このイオンを加速することにより、試料のイオンを質量の大きなイオンと質量の小さなイオンとに分離して質量分析器に導入するためのイオン導入装置の技術分野に属し、特にイオンを誘導する軌道を、2個の扇形電場を用いた閉曲線の軌道として、イオンの飛行時間を可及的に長くした飛行時間型質量分析計におけるイオン光学系の技術分野に属するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、質量分析計として、閉曲線の軌道（以下、閉軌道ともいう）からなるイオン光学系を有する飛行時間型質量分析計（TOFMS）が提案されており、この飛行時間型質量分析計のイオン光学系は、質量の重いイオンがゆっくり飛行し、また質量の軽いイオンが速く飛行するという原理を用いて、例えば誘導結合プラズマを用いて試料を励起させて試料イオンを発生させるとともに分析器の方へ飛行させ、飛行中のイオンを所定の電場からのエネルギーによって加速することにより、ある程度時間が経ったとき、質量の大きなイオンと質量の小さなイオンとに次第に分離するようにしたものである。その場合、分析器の分解能を上げるためには質量の大きなイオンと質量の小さなイオンとの分離を確実にする必要がある。

【0003】この分離を確実にするためには、イオンの飛行時間をできるだけ多くする必要があるが、このように飛行時間を多く確保するためには、イオンをできるだ

け長い距離を飛行させる必要がある。しかしながら、イオンを単に直線的に飛行させると、長い距離を飛行させるためには、長い直線軌道が必要となり、電場が空間的に大きくなってしまう。

【0004】そこで、図2に示すような、2個の同じ第1および第2扇形電場1'、2'を用いて1つの交点3で交わる閉軌道4からなるイオン光学系5'が考えられる。このイオン光学系5'の第1および第2扇形電場1'、2'は、ともに円弧状の内側電極1a'、2a'と円弧状の外側電極1b'、2b'とからなっている。そして、イオンの取入れ、取出口である交点3を出発したイオンは、矢印で示すように飛行して第1扇形電場1'内に進入し、内、外側電極1a'、1b'に所定の電圧が印加されることにより生じる第1扇形電場1'の電場による力で、内、外側電極1a'、1b'に沿って案内されて飛行し、更に出発点の交点3を通過して第2扇形電場2'内に進入し、同じく内、外側電極2a'、2b'に所定の電圧が印加されることにより生じる第2扇形電場2'の電場の力で、内、外側電極2a'、2b'に沿って案内されて飛行して再び交点3に到着し、この交点3から取り出される。その場合、交点3におけるイオンの取入れ、取出しは、適宜のタイミングで行われる。そして、この閉軌道4に沿ってイオンの飛行周回数を上げると、イオンの飛行時間が増大するので、分解能が向上することになる。このようにすれば、イオンの飛行距離を長くしかつ電場が空間的にそれほど大きくならないようにすることができる。

【0005】しかしながら、ある加速電圧でイオンを加速したとき、同じ質量のイオンでもイオンの場所等により飛行速度の速いイオンと遅いイオンとが出てくるようになる。このため、飛行速度の速いイオンが遅いイオンより速く交点3に到着するようになるので、交点3でのイオンの取出し時にはイオンの量が少なくなり、分解能が低下してしまう。そこで、交点3から電場内へ導入された同一質量のイオンに、このように飛行速度の速いイオンと遅いイオンとが生じても閉軌道4を周回した後、交点3に同時に到着するようにする必要がある。

【0006】このように、交点3を出発した同一質量のイオンが閉軌道4を周回して交点3に同時に到着するようにしたイオン光学系が、W. Poschenrieder, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 9(1972) P357. において提案されている。図3に示すように、このイオン光学系5では、図2における第1および第2扇形電場1'、2'の円弧状の内、外側電極1a'、1b'; 2a', 2b'に、ともに同じ内、外側トロイダル電極1a、1b; 2a, 2bが用いられて、第1および第2トロイダル電場1, 2が形成されている。また、これらの第1および第2トロイダル電場1, 2におけるイオンの中心軌道半径を $r_0$ とし、軌道平面と垂直な平面での等電位面の曲率を $R$ としたとき、 $C=r_0/R$ で表される $C$ 値が、 $C=$

1に設定され、換言すれば第1および第2トロイダル電場1,2が球面電場に設定され、かつ第1および第2トロイダル電場1,2での電場回転角(すなわち、イオンの回転角) $w_0$ が $199.26^\circ$ に設定されている。

【0007】ところで、本発明の以後の説明のために必要な、イオンの軌道の表現法について説明する。中心軌道を通る特定のイオンを定めて基準とし、この特定イオ

$$X = (x|x)x + (x|\alpha)\alpha + (x|\delta)\delta \quad \text{【数2】}$$

$$A = (\alpha|x)x + (\alpha|\alpha)\alpha + (\alpha|\delta)\delta \quad \text{【数3】}$$

$$T = (t|x)x + (t|\alpha)\alpha + (t|\delta)\delta \quad (t|\alpha) = 0$$

【0011】ここで、Xは特定の場所での軌道平面内で光軸に直交する方向の位置のずれ、Aは角度のずれ、Tは時間のずれ、xは特定の場所での軌道平面内で光軸に直交する方向の初期値における位置のずれ、 $\alpha$ はこの方向における初期値の角度のずれ、 $t$ は初期値の時間のずれ、および $\delta$ は初期値のエネルギーのずれをそれぞれ表す。なお、一般には軌道平面に垂直な面の軌道も重要であるが、以後の本発明の説明においてはこの軌道はそれほど重要ではないので省略するとともに、質量のずれも重要でなく、省略する。また、 $(x|x)$ 、…… $(t|\delta)$ は、それぞれのイオン光学系において( )内の記号の要素によって定まる常数である。

【0012】いま、前述の Posnerrieder のイオン光学系が閉軌道であることを考えると、入射点から出発したイオンは必ずこの入射点に戻ってくる。その場合、通常の、1周回の閉軌道でイオンの周回飛行が完結する TOFMS のような場合を考えることにする。しかし、イオンが多周回回った後、初めて TOFMS としてよい特性を持つような場合も考えることができるが、この場合についてはよい特性を持つ最低の周回数回った軌道を1周と考えることにする。いずれの場合も、1周のイオン光学系の持つべき特性は、数式1,2,3の記号を用いて、空間的には

$$(x|x) = \pm 1 \quad \text{【数4】}$$

$$(x|\alpha) = 0 \quad \text{【数5】}$$

$$(x|\delta) = 0 \quad \text{【数6】}$$

$$(t|x) = 0 \quad \text{【数7】}$$

$$(t|\alpha) = 0 \quad \text{【数8】}$$

ンからずれた初期値を持って出発したイオンの運動が中心軌道を通るイオンの軌道に対して持つ空間および時間のずれが、周知のイオン光学系の理論より一次近似で次のように表される。

$$\text{【0008】}$$

$$\text{【数1】}$$

$$\text{【0019】}$$

$$\text{【数9】}$$

【0020】で与えられる。数式5および6は、それぞれ空間における角度およびエネルギーの収束(空間的二重収束)を表しており、数式7,8および9は、それぞれ時間に関する位置、角度およびエネルギー収束(時間的三重収束)を表している。なお、軌道平面に垂直な面の軌道も考慮に入れる場合は、 $(y|\beta) = 0$ の条件が含まれる。ここで、 $y$ は特定の場所での軌道平面と直交する面内で光軸に直交する方向の初期値における位置のずれ、 $\beta$ はこの方向における初期値の角度のずれである。また、数式4は必ずしも厳密に満足される必要はない。

【0021】このように、Posnerrieder のイオン光学系では、イオンの空間的な3重収束 $(x|\alpha) = (x|\delta) = (y|\beta) = 0$ と時間的な3重収束 $(t|\alpha) = (t|\delta) = (t|x) = 0$ とがともに成立し、速いイオンも遅いイオンも空間的にかつ時間的に同時に1点に収束することができる。

$$\text{【0022】}$$

【発明が解決しようとする課題】ところで、W. Posnerrieder によるこのトロイダル電場1,2を用いたイオン光学系では、W. Posnerrieder の解、すなわちC値が1で、回転角 $w_0$ が $199.26^\circ$ のときに、前述の6重収束条件を満足するようになるが、C値が1以外では、6重収束条件を満足することができない。このため、イオン光学系の構造が制限されてしまう。しかしながら、C値が1以外でも、6重収束条件あるいは少なくとも $(y|\beta) = 0$ を除いた5重収束条件を満足する種々のイオン光学系を得るようにすることが、種々の質量分析計におけるイオン光学系に柔軟に対応させる上で望まれる。

【0023】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、2個のトロイダル電場を用いて閉曲線の軌道からなるイオン光学系において、トロイダル電場のC値が1以外でも、少なくとも5重収束条件を満足する飛行時間型質量分析計におけるイオン光学系を提供することである。

## 【0024】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するために、請求項1の発明は、試料から発生したイオンを、2個の同一のトロイダル電場を用い、1つの交点で交差する閉じた軌道に沿って加速しながら飛行させて質量分析部に導入させる飛行時間型質量分析計のイオン光学系において、前記交点と前記各トロイダル電場の出入り口との間を接続する軌道に、飛行する同一質量のイオンを空間的に収束する4重極レンズがそれぞれ配設されていることを特徴としている。

【0025】また請求項2の発明は、更に、イオンの中心軌道半径を $r_0$ とし、軌道平面と直交する平面での等電位面の曲率を $R$ としたとき、 $C = r_0/R$ で表される $C$ 値と前記トロイダル電場の回転角 $w_0$ とが、時間的にエネルギーが収束するような所定の関係を有するように設定されていることを特徴としている。

【0026】更に請求項3の発明は、前記 $C$ 値が、 $0.8 < C < 1$ の範囲に設定されていることを特徴としている。更に請求項4の発明は、前記 $C$ 値が、 $-0.3 \leq C \leq 0.3$ の範囲に設定されていることを特徴としている。

## 【0027】

【作用】このような構成をした本発明の飛行時間型質量分析系におけるイオン光学系においては、4重極レンズにより、同一質量で空間的にエネルギーの異なるイオンの空間的な収束条件が満たされるようになる。

【0028】更に、請求項2の発明においては、2個の同一のトロイダル電場の $C$ 値および回転角とが時間的にエネルギーが収束するような所定の関係を有して設定されていることから、例えば交点から出発したイオンがトロイダル電場を通過して閉じた軌道を1周した後、再び交点に到着したときに、時間に関するエネルギーの収束条件が満たされるようになる。

【0029】これにより、交点から出発した同一質量のイオンは、エネルギーが異なっても、閉じた軌道を1周した後、同時に再び交点に集まってくるようになる。したがって、質量分析計の分解能が向上する。

【0030】しかも、従来のイオン光学系では、 $C$ 値が $C=1$ のときにしか、6重収束条件を満足させることができなく、質量分析計の構造が制限されていたが、本例のイオン光学系によれば、 $C$ 値が $C=1$ 以外のときにも、同一質量のエネルギーの異なるイオンが空間的および時間的な6重収束条件あるいは少なくとも、軌道平面と直交する平面の位置のずれがないこと、すなわち $(y/\beta) = 0$ を除いた5重収束条件を満足する種々のイオン光学系が得られるようになる。したがって、イオン光学系の自由度が増して、本発明のイオン光学系は、種々の構造の質量分析計におけるイオン光学系に柔軟に対応されるようになる。

【0031】更に、請求項3の発明においては、 $C$ 値が

$0.8 < C < 1$ の範囲に設定されることにより、 $C=1$ に近いので4重極レンズ5, 6, 7, 8は比較的弱いレンズで済むようになる。しかも、 $C=1$ に比べて自由度が増えるため、より高次収差の小さいイオン光学系が得られるようになる。更に、請求項4の発明においては、 $C$ 値が $-0.3 \leq C \leq 0.3$ の範囲に設定されると、電場が円筒電場に近くなるため、加工製造上有利となる。

## 【0032】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。図1は本発明にかかる質量分析計におけるイオン光学系の実施の形態の一例を示す、図2と同様の図である。なお、前述の図2および図3に示す従来のイオン光学系の構成要素と同じものには同じ符号を付すことにより、その詳細な説明は省略する。

【0033】図1に示すように、本例のイオン光学系は、図3に示すイオン光学系と同様に、ともに同じ内、外側トロイダル電極1a, 1b; 2a, 2bからなる第1および第2トロイダル電場1, 2を有しており、交点3から第1および第2トロイダル電場1, 2の各出入口までの直線軌道4a, 4b, 4c, 4dに、それぞれ4重極レンズ5, 6, 7, 8が配設されている。

【0034】本例のイオン光学系では、第1および第2トロイダル電場1, 2の前述の $C (= r_0/R)$ 値および回転角 $w_0$ が次のように設定される。すなわち、本発明者等は、周知のイオン光学理論に基づいて数値計算することにより、第1および第2トロイダル電場1, 2の $C$ 値と回転角 $w_0$ とがある一定の関係にあり、これらの $C$ 値と回転角 $w_0$ とを互いに独立して自由に設定することができないことを見出した。表1は、数値計算により見出した結果を示すものである。

## 【0035】

【表1】

C 値	We (°)	d/r <sub>0</sub>
-1.00	293.64	.65
-.90	291.29	.68
-.80	288.48	.72
-.70	284.88	.77
-.60	279.99	.84
-.50	272.96	.95
-.40	262.75	1.14
-.30	250.19	1.42
-.20	239.08	1.76
-.10	230.81	2.11
.00	224.64	2.44
.10	219.83	2.76
.20	215.95	3.08
.30	212.73	3.41
.40	209.99	3.73
.50	207.63	4.07
.60	205.56	4.41
.70	203.73	4.76
.80	202.10	5.12
.90	200.63	5.49
1.00	199.31	5.88
1.10	198.10	6.28
1.20	197.00	6.69
1.30	195.99	7.12
1.40	195.06	7.57
1.50	194.20	8.03
1.60	193.40	8.51
1.70	192.67	9.01
1.80	191.98	9.53
1.90	191.34	10.07
2.00	190.74	10.64
2.10	190.18	11.22
2.20	189.66	11.83
2.30	189.17	12.47
2.40	188.71	13.13
2.50	188.27	13.83

【0036】表1において、C値および回転角 $w_e$ は飛び飛びに示されているが、実際にはこれらはどちらもなめらかな連続した関数である。この表1から明らかなように、 $C=1$ の場合は回転角 $w_e$ が $199.31^\circ$ であり、前述の W. Poschenrieder の解と僅差を生じているが実質的にはほぼ一致しており、この僅差の原因はトロイダル電場の端縁場の影響によるものである。なお、表1において、(一)のC値は、図1に二点鎖線で示すように電極が逆に湾曲している場合である。また、表1の $(d/r_0)$ は、第1および第2トロイダル電場の出入口から交点3までの直線軌道4a, 4b, 4c, 4dの距離を $d$ としたときの比であり、距離 $d$ がイオンの中心軌道半径 $r_0$ とイオンの回転角 $w_e$ とによって決定され、ここでは設計上の参考値として掲げてある。

【0037】トロイダル電場1, 2におけるC値と回転角 $w_e$ との関係がこの表1に示すように満足される限り、4重極レンズ5, 6, 7, 8の有無にかかわらず、交点3を出発したイオンは閉曲線の軌道4を1周した後、交点3では時間に関するエネルギーが収束する、すなわち

$(t|\delta)=0$ を満たすようになる。

【0038】特に、C値が $0.8 < C < 1$ の範囲に設定されると、 $C=1$ に近いので4重極レンズ5, 6, 7, 8は比較的弱いレンズでよく、しかも $C=1$ に比べて自由度が増えるため、より高次収差の小さいイオン光学系が得られるようになる。また、C値が $-0.3 \leq C \leq 0.3$ の範囲である場合は、電場が円筒電場に近くなるため、加工製造上有利となる。

【0039】一方、4重極レンズ5, 6, 7, 8は、前述のイオンの空間的な3重収束 $(x|\alpha)=(x|\delta)=(y|\beta)=0$ の条件と、時間的な3重収束 $(t|\alpha)=(t|\delta)=(t|x)=0$ のうち、 $(t|\alpha)=(t|x)=0$ の条件を満足するように適宜設定されている。

【0040】このように構成された本例のイオン光学系においては、第1および第2トロイダル電場1, 2のC値および回転角 $w_e$ とが表1に示す特定の関係になるように設定されることから、交点3から出発したイオンが閉軌道4を1周した後、再び交点3に到着したときに、時間に関するエネルギーの収束条件が満たされるようになるとともに、4重極レンズ5, 6, 7, 8によりイオンの空間的な収束条件が満たされるようになる。

【0041】これにより、交点3から出発した同一質量のイオンは、エネルギーが異なっても、閉軌道4を1周した後、同時に再び交点3に集まってくるようになる。したがって、質量分析計の分解能が向上する。

【0042】しかも、従来のイオン光学系では、C値が $C=1$ のときにしか、前述の6重収束条件を満足させることができなく、質量分析計の構造が制限されていたが、本例のイオン光学系によれば、C値が $C=1$ 以外のときにも、6重収束条件あるいは少なくとも $(y/\beta)=0$ を除いた5重収束条件を満足する種々のイオン光学系を得ることができる。したがって、イオン光学系の自由度が増して、種々の質量分析計におけるイオン光学系に柔軟に対応できるようになる。

【0043】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のイオン光学系装置によれば、本発明の飛行時間型質量分析系におけるイオン光学系においては、4重極レンズにより、イオンの空間的な収束条件を満たすことができるようになるので、同一質量で空間的にエネルギーの異なるイオンを1点に収束させることができる。これにより、質量分析計の分解能を向上できるようになる。

【0044】更に、請求項2の発明によれば、2個の同一のトロイダル電場のC値および回転角とを時間的にエネルギーが収束するような所定の関係に設定しているので、例えば交点から出発したイオンがトロイダル電場を通過して閉じた軌道を1周した後、再び交点に到着したときに、時間に関するエネルギーの収束条件を満たすことができるようになる。これにより、交点から出発した同

一質量のイオンは、時間的にエネルギーが異なっても、閉じた軌道を1周した後、同時に再び交点に集まってくるようになる。したがって、質量分析計の分解能を更に一層向上できる。

【0045】しかも、C値が $C=1$ 以外のときにも、同一質量のエネルギーの異なるイオンが空間的および時間的な6重収束条件あるいは軌道平面と直交する平面の位置のずれを除いた5重収束条件を満足する種々のイオン光学系を得ることができるようになる。したがって、本発明のイオン光学系は、その自由度が増して、種々の構造の質量分析計におけるイオン光学系に柔軟に対応できるようになる。

【0046】更に、請求項3の発明によれば、C値が $0.8 < C < 1$ の範囲に設定しているので、C値が $C=1$ に近くなり、4重極レンズ5, 6, 7, 8は比較的弱いレンズでよいことになる。しかも、 $C=1$ に比べて自由度が増えるため、より高次収差の小さいイオン光学系を

得ることができる。更に、請求項4の発明によれば、C値が $-0.3 \leq C \leq 0.3$ の範囲に設定しているので、電場が円筒電場に近くなり、加工製造上、有利となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる飛行時間型質量分析計におけるイオン光学系の実施の形態の一例を示す図である。

【図2】 2個の同一の扇形電場を用い、閉じた軌道からなる従来のイオン光学系の一例を示す図である。

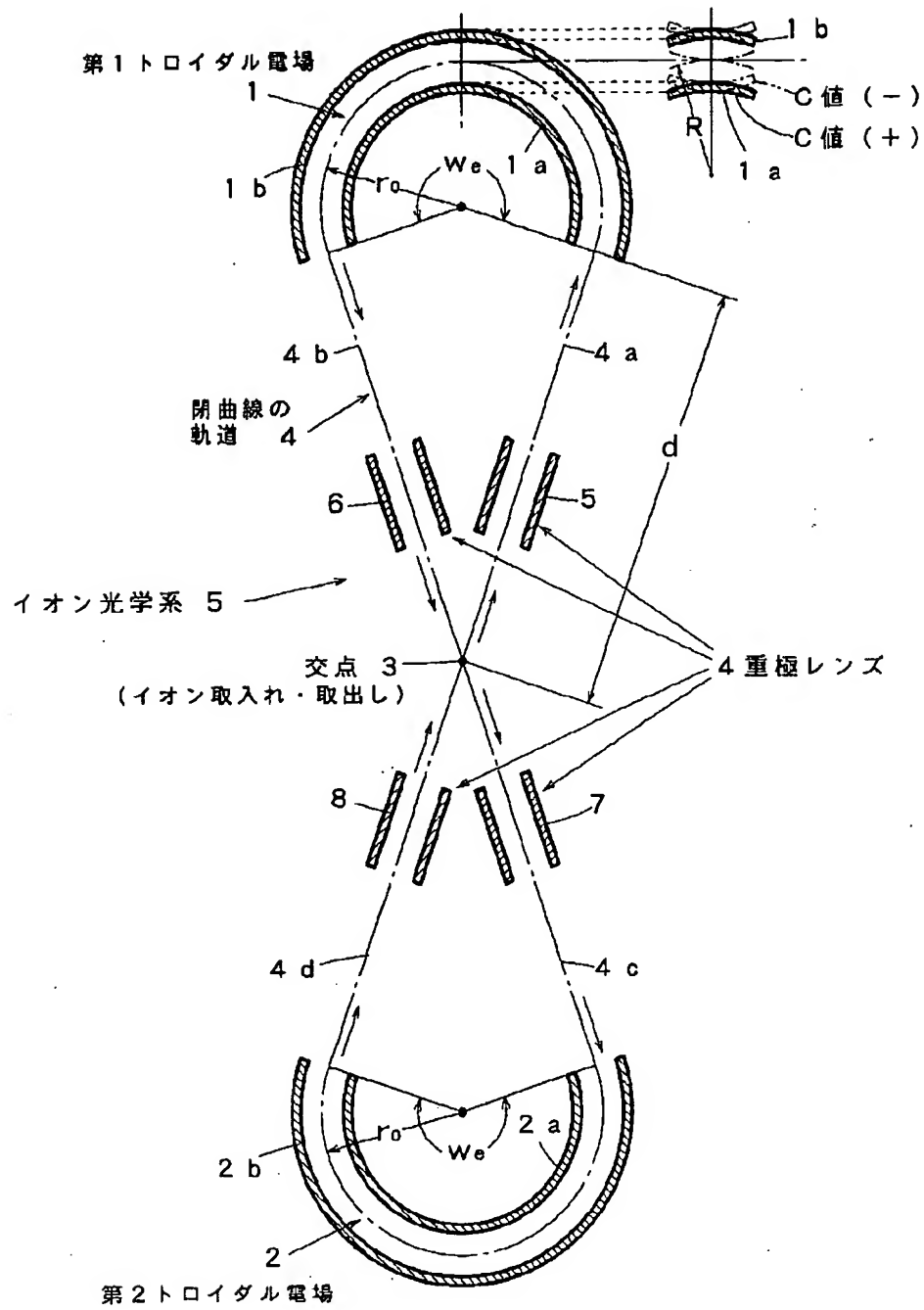
【図3】 2個の同一のトロイダル電場を用い、閉じた軌道からなり、かつC値が $C=1$ である従来のイオン光学系の一例を示す図である。

【符号の説明】

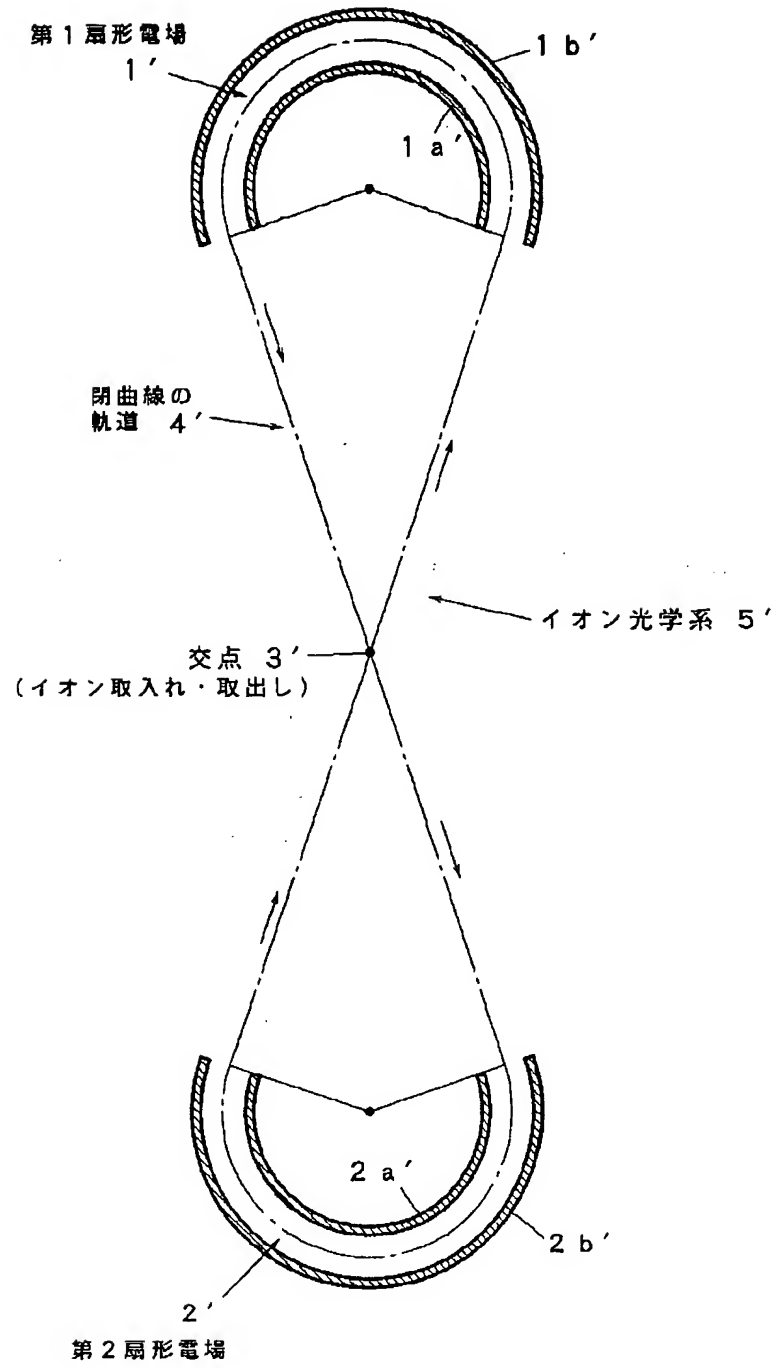
1…第1トロイダル電場、2…第1トロイダル電場、1a, 2a…内側トロイダル電極、1b, 2b…外側トロイダル電極、3…交点、4…閉曲線の軌道、5…イオン光学系、5, 6, 7, 8…4重極レンズ



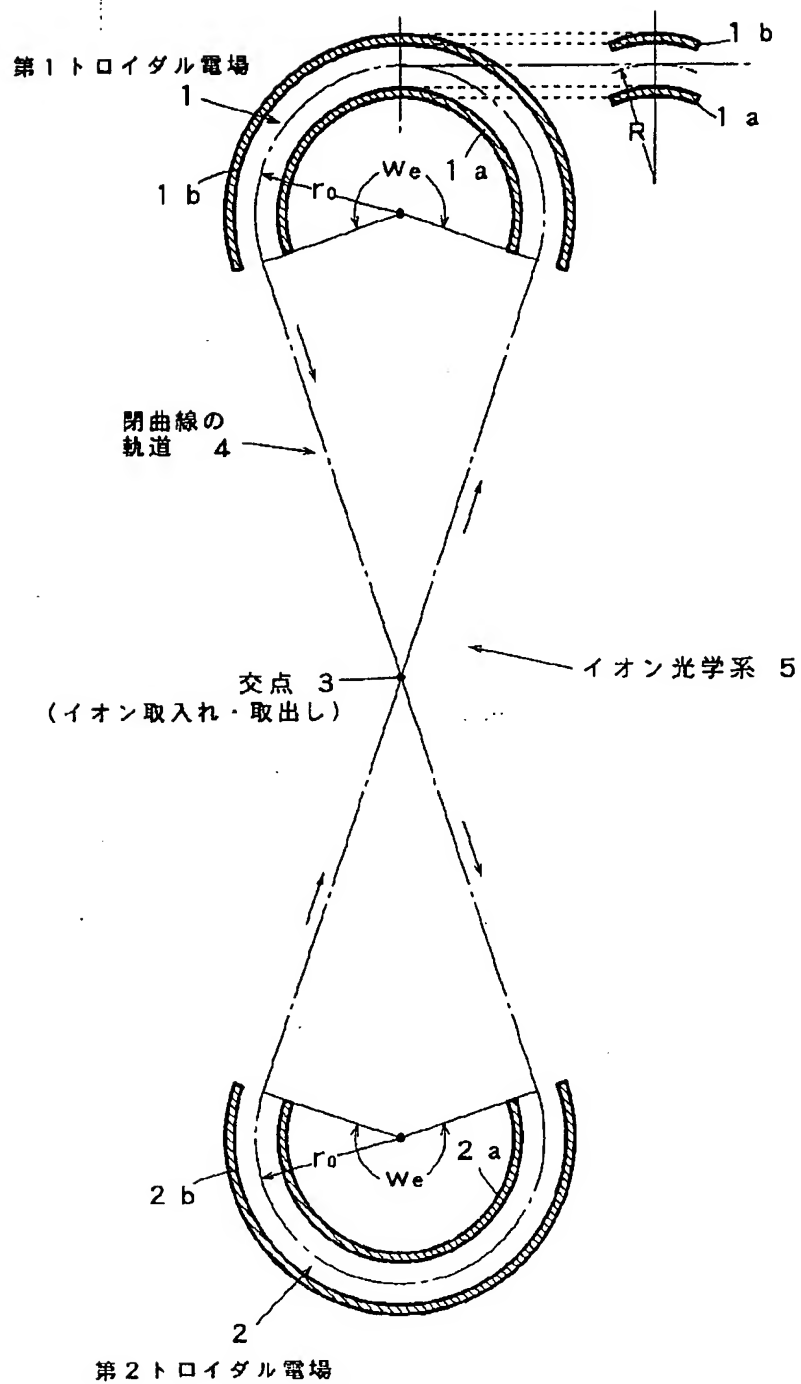
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)